Beiträge

zur

chemischen Charakteristik der Süssweine.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Facultät
(II. Section)

der

Kgl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt am 23. Oktober 1904

von

Wilhelm Hass

aus München.

München 1905.
Druck von G. Hafner, Theresienstrasse 27.

Beiträge

zur

chemischen Charakteristik der Süssweine.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Facultät
(II. Section)

der

Kgl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt am 23. Oktober 1904

von

Wilhelm Hass

aus München.

ACAD.
LUDW MAT.
BIBL

München 1905.
Druck von G. Hafner, Theresienstrasse 27.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552301_0105

Seinem lieben Vater

in Dankbarkeit

gewidmet vom

Verfasser.

Die Süssweine (Tokayer, Ruster, Malaga, Süssweine Italiens, Griechenlands und Kleinasiens). Weine, welche im Allgemeinen als concentrirte vergohrene Traubensäfte aufgefasst werden können, enthalten sämtliche charakteristischen Weinbestandteile in vermehrtem Masse und zwar vor allem Zucker in Form von Invertzucker, Mineralbestandteile, besonders Phosphorsäure, sowie die Nichtzuckerbestandteile.

Die bei der Herstellung normaler Süssweine übliche Methode, Unterbrechung der Gährung des Traubensaftes durch Alcohol bei gleichzeitigem Zusatz von Rosinen (eingetrockneten Traubenbeeren) oder Rosinenauszügen, bedingt einen ausserordentlichen Wechsel in dem Gehalt an den normalen Weinbestandteilen, zu denen sich ein vermehrter Gehalt an flüchtigen Fettsäuren gesellt.

Durch diese Thatsache wird die chemische Arbeit bei der Untersuchung und Beurteilung der Süssweine schwieriger, besonders die Beurteilung der Untersuchungsresultate erschwert. Wenn auch die Praxis in dieser Frage der Untersuchung der Süssweine auf die Bestimmung des Zuckergehaltes speziell des Dextrose-Lävulosegehaltes, des Gehaltes an Phosphorsäure, sowie der zuckerfreien Extractbestandteile besonderen Wert legt, so erfordert die Untersuchung der Süssweine eine grössere Vertiefung in die Erforschung der Weinbestandteile und bedarf noch eingehenderer Versuchsweisen zur Klärung des Wechsels in der Zusammensetzung.

In dieser Richtung wurden von mir Versuchsweisen unternommen, welche beabsichtigen, die Bestimmungsmethoden der Dextrose und Lävulose sowie auch des Invertzuckers kritisch zu behandeln und zu verbessern, vor Allem aber den Mineralbestandteilen Aufmerksamkeit zuzuwenden zum Zwecke der Entscheidung der Frage, in welchen Mengenverhältnissen die

Phosphate der Alkalien gegenüber den Phosphaten des Calciums und Magnesiums vorhanden sind.

Besonderer Wert wurde auf die Untersuchung von Süssweinen speziell sog. Goldmalagàs in ihren einzelnen Stadien der Reife gelegt.

I. Zur Zuckerbestimmung.

a) Prüfung der Methoden von Allihn, Ost und Kjeldahl.

Von den gewichtsanalytischen Methoden zur Zuckerbestimmung im Weine sind die bekanntesten die Methoden von Allihn (1), Ost (2) und Kjeldahl (3); dieselben beruhen auf der Reductionsfähigkeit einer alkalischen Kupfersulfat- und Tartratlösung. Ich stellte vergleichende Versuche an über die Zuverlässigkeit und Sicherheit dieser drei Methoden.

Bei der Allihnschen und Kjeldahlschen Methode wird mit Fehlingscher Lösung gearbeitet. Eine alkalische Kupferoxydsalzlösung kann deshalb hergestellt werden, weil gewisse organische Substanzen wie Weinsäure und andere die Fällung des Kupfers durch Alkalien verhindern; doch wird aus einer solchen Lösung durch Reductionsmittel beim Erwärmen gelbes Kuprohydroxyd, das bald in rotes Kuprooxyd übergeht, abgeschieden.

Die Zusammensetzung der Fehlingschen Lösung zur Bestimmung von Dextrose und Invertzucker nach Allihn-Meissl enthält 34,639 krystallisiertes Kupfersulfat in 500 Wasser, 173 Kaliumnatriumtartrat und 51,6 Natriumhyoxyd ebenfalls in 500 Wasser gelöst.

Zur Lävulosebestimmung nach Lehmann (4) werden 62,5 Natriumhydroxyd zugegeben, während in der Kjeldahlschen Lösung für die Bestimmung aller Zuckerarten 65,0 Natriumhydroxyd gelöst sind, und Kjeldahl das Kaliumnatriumtartrat immer erst direkt vor der Analyse im Verhältnis der angewandten Menge Fehling-Lösung zusetzen lässt.

Nach Kjeldahl wird die Bestimmung mit Fehling-Lösung in der Weise vorgenommen, dass man während und vor dem Beginn des Kochens Wasserstoff oder von Sauerstoff befreites Leuchtgas durch die Kochflüssigkeit leitet. Und zwar schreitet er zu dieser Vorsichtsmassregel, weil er gefunden hat, dass die

Luft in der Bestimmung, weniger wie allgemein angenommen, während des Filtrirens, als vielmehr durch die Einwirkung auf die Oberfläche der Flüssigkeit während des Erhitzens, Fehler bedingen kann.

Zur Verringerung der Oberfläche empfiehlt er an Stelle der sonst gebräuchlichen Porzellankasserols Erlenmeyerkolben. Die Zeitdauer des Erhitzens setzte er zu 20 Minuten auf kochendem Wasserbade fest.

Ost hat die für die quantitative Bestimmung ungeeignete Soldainsche Lösung in eine für die Analyse brauchbare Form gebracht.

Die Lösung wird bereitet durch Auflösen von

23,5 krystallisiertem Kupfersulfat,
250,0 Kaliumcarbonat und
100,0 Kaliummonocarbonat

zum Liter.

Die Methode gründet sich darauf, dass das entstehende Kupfercarbonat sich in einer concentrirten Lösung von Kaliummonocarbonat zu Kupferkaliumcarbonat auflöst und die Lösung bei einem Ueberschuss von Kaliumbicarbonat beim Erhitzen und Kochen beständig ist. Beim Erwärmen mit reducirenden Substanzen wird jedoch wie bei der Fehling-Lösung Kuprooxyd gefällt.

Kochdauer 10 Minuten.

Jede Zuckerart hat ein anderes Reductionsvermögen, sowohl gegen Fehlingsche als Ostsche Lösung und ist es bei den Bestimmungen von grösster Wichtigkeit, die vorgeschriebene Concentration der Zuckerlösung als auch die Zeit des Kochens einzuhalten.

In erster Linie wurde reine Dextrose und Lävulose hergestellt und sowohl die reinen Hexosen als auch der durch Mischen gleicher Teile einer gleichprocentigen Lävulose- und Dextroselösung hergestellte Invertzucker nach den verschiedenen Methoden bestimmt.

Der Traubenzucker wurde nach Soxhlet gewonnen und aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert. Die Krystalle aus der 4. Krystallisation wurden nach dem Absaugen und Waschen

mit Methylalkohol in kleinen Portionen von 2 bis 3 g im Liebigschen Rohr im Wasserstoffstrom getrocknet und über Schwefelsäure aufbewahrt. Die so dargestellte Dextrose zeigte einen Schmelzpunkt von 146° und ein spezifisches Drehungsvermögen $(\alpha)_D = 52{,}58^0$.

Nach vieler Mühe gelang es aus Inulin gewonnene Lävulose in absoluten Alcohol umzukrystallisieren und ein einwandfreies Präparat herzustellen, das über Schwefelsäure getrocknet wurde. Schmelzpunkt 95° $(\alpha)_D = -92{,}5$.

In den Bestimmungen wurde in allen Fällen eine circa 1 % Lösung angewandt und das gefällte Kupferoxydul in sorgfältig vorbereitete Allihnröhrchen gespült, mit Alcohol und Aether behandelt, getrocknet, im Wasserstoffstrom reducirt und als Kupfer gewogen.

Zur Berechnung der Resultate nach der Allihnschen Methode werden die Weinschen Tabellen benutzt, die nach Ost und Kjeldahl gemachten Bestimmungen wurden nach den Angaben der betreffenden Autoren berechnet.

	angewandt	gefunden nach		
		Allihn	Ost	Kjeldahl
Dextrose	0,9985	0,9984	0,9980	0,9920
	0,8968	0,896	0,8972	0,8954
	0,9573	0,9564	0,958	0.956
	0,9838	0,9836	0,9836	0,9828
	0,9266	0,9264	0,9272	0,924

	angewandt	gefunden nach		
		Lehmann-Allihn	Ost	Kjeldahl
Lävulose	0,9848	0,984	0,984	0,9836
	0,9246	0,9244	0,924	0,9236
	0,9293	0,9292	0,9286	0,9286
	0,9180	0,9172	0,9168	0,9164
	0,9764	0,9764	0,9756	0,976

	angewandt	gefunden nach		
		Meissl-Allihn	Ost	Kjeldahl
Invert-Zucker	0,984	0,984	0,9848	0,9742
	0,960	0,96	0,9604	0,9592
	0,912	0,9116	0,9116	0,9104
	0,864	0,8634	0,8638	0,8630
	0,816	0,816	0,8164	0,8160

Nach den Methoden von Allihn, Allihn-Meissl und Lehmann fielen die Resultate sehr befriedigend aus, ebenso nach Ost doch sind die Zahlen für Dextrose und Invertzucker nach Osts Methode teilweise zu hoch. Die Kjeldahlsche Methode befriedigt am wenigsten.

Bei der Ostschen Methode ist vor allem darauf zu achten, die Flüssigkeiten in nur geringem Aufwallen zu halten, da sich sonst die Lösung zu hoch an der Wandung des Kochgefässes hinaufzieht und das ausgeschiedene Kupferoxydul sich leicht zu Kupferoxyd oxydirt, das fest an der Porcellanwandung anhaftet und schwer zu entfernen ist.

Ost hebt neben der langen Haltbarkeit und anderen Punkten besonders die grössere Kupferoxydulmenge, die aus Kupferkaliumcarbonatlösung, entgegen der Fehlingschen Lösung gefällt wird als Vorteil hervor.

Was die Analyse der Süssweine betrifft, so werden dieselben stets auf einen Zuckergehalt von circa 1% eingestellt und ist die nach Allihn gefällte Menge Kupferoxydul durchaus genügend um gute Resultate zu erhalten; insbesondere eine zu grosse Kupferoxydulmenge leicht die Allihnröhre verstopft, was sich vor Allem beim Reduciren im Wasserstoffstrom sehr unangenehm bemerkbar macht.

Die Kjeldahlsche Methode hat ausser dem Nachteil der geringeren Genauigkeit der Resultate noch den, dass die Neubereitung der Lösung vor jeder Analyse zwar im Princip lobenswert, aber in der Praxis zeitraubend und die Zusammensetzung der Lösung dadurch weniger gleichmässig wird, dass das

Kaliumnatriumtartrat jedesmal in kleinen Portionen abgewogen werden muss.

Bei gutem Verschluss lässt sich die Fehlingsche Lösung immerhin einige Wochen aufbewahren und hat sie ausser dem Vorzug der sehr guten Resultate noch den, dass die kurze Kochdauer das Arbeiten sehr erleichtert, was bei der Ausführung der Analyse nicht hoch genug zu schätzende Vorteile bietet.

Es erscheint daher nach den gemachten Erfahrungen wünschenswert, der Allihnschen Methode bei der Bestimmung des Zuckers im Wein unbedingt den Vorzug zu geben.

b) Versuche zur Trennung der Lävulose und Dextrose im Wein mit Calcium, Strontium und Bariumoxyd.

Die Versuche sollten bezwecken, die Fähigkeit des Calcium-, Strontium- und Bariumoxyds mit Lävulose und Dextrose Saccharate zu bilden, im Traubensaft dahin zu prüfen, ob nicht bei einer bestimmten Concentration der Zuckerlösung unter geeigneter Temperatur und entsprechendem Zusatz von Oxyd eine quantitative oder wenigstens annähernd vollkommene Trennung der Zuckerarten möglich wäre, in Hinsicht auf die grössere Unlöslichkeit des Lävulosesaccharates (5).

Wenn auch eine quantitative Trennung nicht zu erhoffen war, so hätte eine annähernd vollkommene Trennung doch zuversichtliche und interessante Reductionswerte bei der nachfolgenden Untersuchung gegeben.

Zu den Versuchen wurde ein Rosinenauszug, der in folgender Weise dargestellt wurde, benutzt. Die Rosinen waren am Stock getrocknete Malagarosinen. 100 gr. derselben wurden dreimal mit je ebensoviel Wasser von 30° 3 bis 4 Stunden ausgezogen, die Auszüge dann vereinigt und mit $^1/_4$ Normal Natronlauge neutralisiert.

Aus dieser Lösung wurde die Weinsäure nach der Reismethode gefällt, hierauf die Lösung auf dem Wasserbad entgeistet, der Farbstoff mit einer Lösung von basischem Bleiacetat gefällt, dann wurde zum ursprünglichen Volumen aufgefüllt. Nach dem Filtriren wurde vom Filtrat die Hälfte genommen, überschüssiges Blei mit Natriumcarbonatlösung gefällt, filtrirt

und zum doppelten Volumen aufgefüllt. Vor dem Auffüllen wurde mit $^1/_1$ Normal Salzsäure neutralisirt. (Es sei erwähnt, dass sich von den Entfärbungsmethoden die Bleiacetatfällung am besten bewährte.)

Auf diese Weise wurde eine circa 10 % Zuckerlösung erhalten. Der Gehalt der Rosinen wurde nach Allihn als Invertzucker berechnet zu 53,9 % gefunden. Im 200 mm-Rohr bei 20^0 zeigte die Lösung $(\alpha)_D = -4{,}5$.

Nach der Polarisation wurde die Lösung auf die Hälfte eingedampft. Von dieser 20 % Lösung wurden Proben von je 25 ccm mit wechselnden Mengen von 10, 7, 5, 2, 1 ccm Alcohol versetzt, dann zuerst 5 gr., hierauf kleinere Mengen Calcium-, Strontium-, Bariumoxyd unter Eiskühlung dazu gegeben und 12 Stunden stehen gelassen.

Alsdann wurde das Saccharat von der Mutterlauge durch Absaugen und Abpressen befreit.

Der Alcoholgehalt erwies sich als überflüssig, auch waren die angewandten Mengen Oxyd anfänglich zu hoch, so dass eine völlig optisch inaktive Lösung zurückblieb, die Fehlingsche Lösung nicht mehr reducirte.

Es wurden dann Zusätze von 3, 2,5, 2 gr. Oxyd gemacht. Jedoch wurde von weiteren Versuchen mit Strontium- und Bariumoxyd alsbald Abstand genommen, da die Oxyde selbst bei niederer Temperatur starke Caramelbildung verursachten und das gebildete Saccharat stets gelblich und in vielen Fällen schmierig war.

Befriedigender erschienen die Resultate mit Calciumoxyd, da das Calciumsaccharat weiss, krystallinisch fest und von syrupartigen Anhaftungen frei erhalten wurde.

Das Saccharat wurde durch Absaugen und Pressen getrennt, in einem kleinen Ueberschuss von Essigsäure gelöst und der Kalk durch oxalsaures Ammonium ausgefällt. Das Filtrat vom oxalsauren Kalk wurde auf das ursprüngliche Volumen gebracht und polarisirt.

Die abgesaugte Mutterlauge des Saccharates wurde ebenso mit Essigsäure behandelt, um eventuell gelöstes Saccharat zu zerlegen; der Kalk wurde mit oxalsaurem Ammonium gefällt,

dann wurde von Niederschlag abfiltriert. Auch dieses Filtrat wurde auf das ursprüngliche Volumen gebracht.

Gelang die Methode, so musste die Zuckerlösung des zerlegten Saccharates eine stärkere Linksdrehung zeigen als der ursprüngliche Weinbeerauszug, während die Lösung des zerlegten Filtrates eine Rechtsdrehung ergeben musste. Und in der That schien die Methode bei Zusätzen von 1,25 bis 2 gr. zu gelingen, wenn gleich die Linksdrehung nur wenig höher, die Rechtsdrehung nur schwach war.

Auf Grund der gemachten Erfahrungen wurde eine Zuckerlösung von bekanntem Gehalt hergestellt.

Es wurde weiter genau wie beim Weinbeerauszug verfahren. Bei Anwendung von Calciumoxyd in Mengen von 1,5 bis 2,5 gr. auf 25 ccm einer circa 20 % Lösung war auch hier eine Zunahme der Linksdrehung in der Lösung der zerlegten Absaugflüssigkeit wahrzunehmen, doch zeigten die unter gleichen Bedingungen wiederholten Versuche so verschiedene Werte, dass die Methode zu einer quantitativen oder annähernd procentualen Trennung und Vorbereitung für die Weinanalyse nicht zu gebrauchen ist.

II. Verwertung der Mineralbestandteile der Süssweine bei deren Beurteilung.

Bei der Analyse von Süssweinen legt man mit Recht grossen Wert auf die Bestimmung der Mineralbestandteile, insbesondere der Phosphorsäure und der Alkalien. Es blieb aber bisher die interessante Frage offen, in welchen Mengenverhältnissen die Phosphate der Alkalien gegenüber den Phosphaten des Calciums und Magnesiums vorhanden sind.

Zwecks Vorversuche wurden verschiedene Weine mit Ammoniak versetzt und die Ammoniakfällung, sowie das eingedampfte und veraschte Filtrat vom Ammoniakniederschlag einer qualitativen Analyse unterzogen.

Die Analyse ergab im Ammoniakniederschlag das stete Vorhandensein von Aepfelsäure und Weinsäure an organischen Säuren, von Phosphorsäure, Calcium, Magnesium und Spuren

Eisen und Kieselsäure an Mineralbestandteilen, sowie von Faser und Farbstoffen und Spuren Zucker an organischen Beimengungen.

Die Asche des Filtrates enthält Calcium, Magnesium, Kalium, Natrium, Spuren Eisen und an Säuren: Kohlen-, Salz-, Schwefel-, Kiesel- und Phosphorsäure.

Dies Ergebnis liess eine quantitative Analyse wünschenswert erscheinen und zwar wurde bei der Vornahme derselben in der Weise verfahren, dass 250 ccm Wein mit Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt und 48 Stunden stehen gelassen wurden

Der Niederschlag wurde abgesaugt, getrocknet und bei kleiner Flamme im Platintiegel verascht. Alsdann wurde die Asche mit verdünnter Salzsäure aufgenommen, filtrirt und von Neuem mit Ammoniak übersättigt. Im Filtrat wurden Calcium und Magnesium, welche ursprünglich an Apfelsäure und Weinsäure gebunden waren, bestimmt. Der Ammoniakniederschlag enthielt nun die hauptsächlich an Phosphorsäure gebundenen Basen; zur Trennung von etwa anwesendem Eisenphosphat wurde derselbe mit heisser conc. Essigsäure behandelt, das ungelöst zurückbleibt. Im essigsauren Filtrat befanden sich nun Calcium, Magnesium und freie Phosphorsäure, das Calcium wurde durch Ammoniumoxalat gefällt, das Filtrat von Caliumoxalat in 2 Teile geteilt, in einem Magnesium, im anderen Phosphorsäure als Ammonium-Magnesiumphosphat niedergeschlagen.

Das Filtrat des mit Ammoniak versetzten Weines wurde eingedampft, verkohlt, nach den Regeln der Analyse verascht und gewogen. Beim Verkohlen und Veraschen einer so grossen Menge zuckerreicher Substanz musste die grösste Vorsicht angewandt werden, da sich die Kohle stark aufblähte und die Veraschung des kohlereichen Rückstandes lange Zeit in Anspruch nahm. Die gewogene Asche wurde mit Wasser von 30^0 ausgelaugt, während Kohlensäure eingeleitet wurde, dann vom Ungelösten abfiltriert und die Auslaugeflüssigkeit zur Trockene eingedampft, um etwa in Lösung gegangenes doppelt kohlensaures Calcium als Carbonat abzuscheiden.

Der Abdampfrückstand wurde zum Auslaugen der Alkalien mit Wasser behandelt, filtrirt und das Filtrat in 2 Teile geteilt.

(Das abgeschiedene Calciumcarbonat wurde mit einigen Tropfen verdünnter Essigsäure aufgenommen und zum wasserunlöslichen Teil in die Platinschale gespült und eingedampft.)

In einem Teil des Filtrates wurde die Phosphorsäure bestimmt, im anderen die Alkalien.

Der zur Analyse der Alkalien vorgesehene Teil wurde mit einigen Tropfen Bariumchloridlösung versetzt, um die Schwefelsäure abzuscheiden, sowie einigen Tropfen Eisenchloridlösung zur Fällung der Phosphorsäure. Dann wurde im Wasserbad zur Trockene verdampft, um die überschüssige Salzsäure zu entfernen. Der Verdampfungsrückstand wurde in Wasser gelöst und mit Barytwasser zur Fällung des überschüssigen Eisens bis zur alkalischen Reaction versetzt. Nach dem Filtriren und Nachwaschen des Filters mit heissem Wasser wurde im Filtrat das überschüssige Barium durch Ammoniumcarbonat gefällt.

Im Filtrat wurden nach dem Eindampfen die Ammoniumsalze vertrieben, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und in einer gewogenen Platinschale das Kalium als Kaliumchlorid bestimmt.

Der in Wasser unlösliche Teil der Asche wurde schwach geglüht und genau nach Art und Weise des Ammoniakniederschlags behandelt.

Die Resultate sind in nachfolgenden Tabellen zusammengestellt. Und zwar sind in Tabelle I und II die Resultate der einzelnen Analysen ersichtlich; in Tabelle IV und V sind die Ergebnisse einer Anzahl in gleicher Weise untersuchter Goldmalaga und Trockenweine zusammengestellt.

Der Tabelle IV gehen in Tabelle III die Resultate einer Aschenanalyse von Malagaweinen voraus, die gemacht wurden, um das Verhältnis der Mineralbestandteile auch in den Weinbeeren selbst kennen zu lernen.

Tabelle I und II.

Ammoniakfällung und Aschen-Analyse in Süd- und Süssweinen.

Tabelle III.

Aschen-Analyse von Malagarosinen.

Tabelle IV und V.

Ammoniakfällung in hellen Malagaweinen und 2 Trockenweinen aus Südspanien, sowie Aschen-Analyse.

Tabelle I. Die Zahlen ent-

Ammoniak-

Bezeichnung der Weine:	Portwein	Mavrodaphne	Malaga	Malaga
Asche aus Ammoniakfällung	0,01504	0,0383	0,0487	0,0265
SiO_2	—	0,0016	0,00128	—
$FePO_4$	—	—	0,0006	—
CaO	—	0,0101	0,002	—
MgO	0,00956	0,00797	0,0172	0,0083
P_2O_5	0,00846	0,0216	0,0301	0,0161

Aschen-Analyse aus dem

Asche aus dem Filtrat des Ammoniak-Niederschlags	0,1312	0,1871	0,4178	0,3978
SiO_2	—	0,00448	0,0104	—
$FePO_4$	—	0,00096	0,0022	—
CaO	—	0,0056	0,0321	—
MgO	0,0088	0,0041	0,0162	0,0184
K_2O	0,0627	0,0852	0,213	0,2185
P_2O_5	0,0103	0,0145	0,0245	0,0256

Tabelle II.

Zusammenstellung der

Bezeichnung der Weine:	Portwein	Mavrodaphne	Malaga	Malaga
Mineralbestandteile	0,1233	0,2254	0,4665	0,4243
Gesamt-Phosphorsäure	0,0187	0,0357	0,0546	0,0417
Phosphorsäure an Alkalien	0,0065	0,0095	0,0118	0,0161
Phosphorsäure an Calcium und Magnesium	0,0122	0,0261	0,0428	0,0256
MgO	0,01474	0,01208	0,0337	0,0267
K_2O	0,0627	0,0852	0,213	0,2185

sprechen 100 ccm.

fällung					Ammoniakfällung in deutsch. Weinen	
Tokayer	Tokayer	Madeira	Marsala	Samos	Pfälzer Regie	Rotwein
0,0956	0,0898	0 05218	0,0293	0,0125	0,0601	0,0346
0,00192	—	—	—	—	0,0009	0,0005
0,00136	—	—	—	—	0,0018	0,0012
0,0105	—	—	—	—	0,0094	0,0036
0,0287	0,0212	0,0161	0,0104	0,0030	0,0162	0,0123
0,0497	0,0477	0,0279	0,0186	0,0079	0,0333	0,0151

Filtrat der Ammoniakfällung.

0,2942	0,2840	0.2252	0,2084	0,2141	0,220	0 2505
0,0104	—	—	—	—	0,0050	0,0079
0,0028	—	—	—	—	0,0022	0,0029
0,0042	—	—	—	—	0,003	0,0193
0,0001	0,0013	0,0025	0,0053	0,0046	0,0010	0,0088
0,1611	0,1606	0,129	0,1217	0,1317	0,1190	0,1217
0,0140	0,0209	0,0064	0,0053	0,0067	0,0058	0,0107

Resultate aus Tabelle I.

Tokayer	Tokayer	Madeira	Marsala	Samos	Pfälzer Regie	Rotwein
0,3898	0,3738	0,2773	0,2677	0,2419	0,2861	0,2851
0,0638	0,06865	0,0344	0,02401	0,0146	0,0390	0,0258
0,0119	0,0188	0,045	0,0025	0,0052	0,0026	0,0037
0,0518	0,050	0,0299	0,0215	0,0094	0,0354	0,0221
0,0288	0,0226	0,0186	0,0157	0,0076	0,0172	0,0212
0,1611	0,1606	0,129	0,1217	0,1317	0,1190	0,1217

Tabelle III.

Aschen-Analyse von Malagarosinen.

Die Zahlen entsprechen 100,0.

Gesamtasche	1,850
$Si\,O_2$	0,070
$C\,O_2$	0,4371
$H\,Cl$	0,0241
$Fe\,P\,O_4$	0,03
$Ca\,O$	0,112
$Mg\,O$	0,102
$K_2\,O$	0,8295
$Na_2\,O$	0,0042
Gesamt-Phosphorsäure	0,1351
Phosphorsäure an Alkalien	0,0852
Phosphorsäure an Calcium u. Magnesium	0,0498

Tabelle IV.

Bezeichnung der Weine:	Ammoniakfällung in hellen Malagaweinen				Ammoniakfällung in Trockenweinen	
	1903	1902	1901	1900	I.	II.
Asche aus Ammoniakfällung	0,0099	0,0119	0,0147	0,0154	0,0222	0,0045
$Fe\ P\ O_4$	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren
Ca O	0,0012	0,0004	0,0014	0,0006	0,0026	0,001
Mg O	0,0053	0,0055	0,0100	0,0073	0,0088	0,0011
$P_2\ O_5$	0 00421	0,00484	0 0037	0,0046	0,0106	0,0031
$Si\ O_2$	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren

Aschen-Analyse aus dem Filtrat der Ammoniakfällung.

Asche aus dem Filtrat des Ammoniak-Niederschlags	0,2646	0,3400	0,3397	0,3382	0,3405	0,2010
Mg O	0,0111	0,0134	0,0068	0 0103	0,0084	0,0145
$K_2\ O$	0,143	0,184	0,187	0,186	0,189	0,106
$P_2\ O_5$	0,0085	0,0132	0,0127	0,0155	0,0087	0,0083

Tabelle V.

Zusammenstellung der Resultate aus Tabelle IV.

Bezeichnung der Weine:	1903	1902	1901	1900	I.	II.
Mineralbestandteile	0,28	0,394	0,374	0,37	0,3465	0,213
Gesamtphosphorsäure	0,0127	0,018	0,0164	0,0201	0,0193	0,0114
Phosphorsäure an Calcium u. Magnesium	0,0056	0,008	0,0069	0,0093	0,0121	0,0061
Phosphorsäure an Alkalien	0,0071	0,010	0,0095	0,0108	0,072	0,0053
Mg O	0,0163	0,0189	0,0168	0,0176	0,0172	0,0156
$K_2\ O$	0,143	0,184	0,187	0,186	0,189	0,106

Die Resultate der Ammoniakfällung im Weine berechtigen zu folgenden Erwägungen.

Die Ammoniakfällung schliesst zunächst Spuren Kieselsäure ein; ferner minimale Mengen von Ferriphosphat, welche selten mehr als 0,0008 betragen, demnach keine Rolle spielen.

Die Calciummengen sind im Ammoniakniederschlag ausserordentlich grossen Schwankungen unterworfen, so dass dieselben bei der Beurteilung absolut keine Rolle spielen können, was sich auch leicht erklärt aus den schwankenden Mengen von Calciumtartrat.

Interessant und bedeutungsvoll für die Beurteilung der Weine bleibt der Gehalt an Magnesium, welches im wesentlichen an Phosphorsäure gebunden ein normaler Bestandteil der Früchte des Weines und der Asche ist.

Die Magnesiummengen steigen bedeutend in der Ammoniakfällung der ächten Süssweine gegenüber den Südweinen (Port, Madeira, Marsala) und sinken bedeutend herab, sobald kein normaler Süsssswein vorliegt, wie sich dies überraschend ergibt bei dem untersuchten Samoswein.

Der Magnesiumgehalt sinkt selten bei Süssweinen unter 0,1 % herab, zeigt bei Malagaweinen normalen Charakters Schwankungen zwischen 0,16 bis 0,18.

In Betreff des Phosphorsäuregehaltes stellt es sich heraus, dass die Phosphorsäuremengen in dem Filtrat der Ammoniakfällung sich in geringeren Mengen zeigen, wie dies in der Ammoniakfällung der Fall ist; demnach der Gehalt an Phosphaten des Magnesiums und Calciums in der Ammoniakfällung bedeutend grösser ist als in dessen Filtrat und sich gleichzeitig ein bestimmtes Verhältnis hiebei entwickelt.

Eine Ausnahme von dieser Thatsache aber bilden die hellen Malagaweine, sogenannte Goldmalagas, welche gerade das umgekehrte Verhältnis zeigen, indem der Gehalt an phosphorsauren Alkalien den Gehalt an Phosphaten des Magnesiums und Calciums überragt.

Endlich hat sich gezeigt, dass der Gehalt an Kalium in der Asche der Süssweine bedeutend höher ist als bei den Süd-

weinen. So schwankt der Gehalt an Kalium bei den hellen Malagaweinen zwischen 0,14 und 0,18 %.

Die vorstehenden Mitteilungen beweisen auf das Entscheidenste, dass bei der Untersuchung der Süssweine und deren Beurteilung verschiedene quantitative Bestimmungen der Mineralbestandteile eine hervorragende Rolle zu spielen geeignet sind.

Und zwar speziell wird es in der Zukunft in zweifelhaften Fällen von bedeutender Tragweite sein, wenn man sich nicht allein mit der Bestimmung der Gesamtmenge der Mineralbestandteile sowie der Phosphorsäure begnügt, sondern dafür sorgt, das Verhältnis der an Calcium und Magnesium gebundenen Phosphorsäure zu der an Alkalien gebundenen Phosphorsäure zu ermitteln, ebenso daran denkt, den Gehalt an Magnesium und Kalium festzustellen.

Gerade diese Arbeiten können unter Umständen bei der Beurteilung der Frage allein Aufschlüsse liefern, liegt ein concentrirter Süsswein vor oder liegt ein Süsswein vor, welcher nur einseitig durch Zuckerzusatz concentrirt ist und keine einheitliche Concentration erfahren hat.

III. Beiträge zur chemischen Charakteristik heller Malagaweine.

Die Malagaweine wurden schon wiederholt eingehenden chemischen Untersuchungen unterzogen. Besonders O. Leixl hatte sich schon früher mit den sogenannten Goldmalagas eingehend beschäftigt und zwar vor Allem in der Absicht, den Gehalt an Dextrose gegenüber Lävulose in den fertigen Weinen kennen zu lernen.

O. Leixl (6) hat in seiner Arbeit eine genaue Schilderung der Herstellung, sowie wertvolle Beiträge zur Beurteilung der hellen Malagaweine gegeben. Seine Untersuchungen erstreckten sich nicht nur auf die allgemeine Analyse der Weine, sondern hat er besonders seine Aufmerksamkeit der Zuckerfrage gewidmet.

Im Frühjahr 1884 stellte das Kaiserliche Gesundheitsamt durch eine Commission fest, dass die Bestimmung des Zuckers im Weine als Dextrose zu erfolgen habe.

A. Hilger (7) hob 1894 die Notwendigkeit hervor, trotzdem bei Süssweinen ein gleiches Gemisch von Lävulose und Dextrose gewöhnlich nicht vorliege, zur Vermeidung grösserer Differenzen den Zucker als Invertzucker zu berechnen und forderte zur allgemeinen Einführung dieser Norm auf.

Desgleichen empfahl Bomträger (8) (in seiner Kritik der Zuckerbestimmungen) die Berechnung als Invertzucker bei der Weinanalyse.

In der Folge machten Barth (9) und König (10) darauf aufmerksam, dass der Zucker als Invertzucker, aber zugleich der Lävulose- und Dextrosegehalt eigens berechnet werden solle, da gewöhnlich die Lävulose überwiege, und wir durch die Kenntnis des Lävulose- und Dextrosegehaltes, abgesehen von der grösseren Genauigkeit, in der Lage sind, beurteilen zu können, ob der Wein durch directe Vergährung des Mostes hergestellt ist oder nachträglich einen Zusatz von Traubensaft oder Traubenzucker erfahren hat; in ersterem Falle muss der Lävulosegehalt vorherrschen.

Zur Feststellung des Lävulose- und Dextrosegehaltes existieren verschiedene Methoden (11), und hat Leixl bei der Feststellung des Lävulose- und Dextrosegehaltes in den von ihm untersuchten Malagaweinen eingehende Versuche über die Genauigkeit und Zuverlässigkeit der einzelnen Methoden angestellt.

Die nach der Kjeldahlschen Methode erhaltenen Resultate befriedigen nicht, und wenn auch die übrigen Methoden nicht einwandfrei sind, so erscheinen doch die von Barth bevorzugte massanalytische Methode nach Soxhlet-Sacchse mit Fehlingscher und Kaliumquecksilberjodidlösung sowie die erst von Neubauer vorgeschlagene Combination von Polarisation und Zuckerbestimmung mittelst alkalischer Kupfersulfatlösung am empfehlenswertesten.

Die Resultate der von Leixl untersuchten Malagas sind zum Vergleich mit den von mir untersuchten Weinen in Tabellen zusammengestellt und sind dieselben dann im Folgenden dem Texte eingefügt.

Durch die liebenswürdige Vermittlung des gleichen Lieferanten, Herrn A. Zweifel aus Lenzburg, war mir Gelegenheit geboten helle Malagaweine von verschiedenem Alter während der Entwicklungsperiode zu erhalten. Dieses Material benützte ich zur eingehenden chemischen Untersuchung und vor allem zur Entscheidung des Dextrose-Lävuloseverhältnisses der hellen Malagaweine.

Es wurde diese Frage deshalb nochmals in Erwägung gezogen, da durch Wm. Hesselink (12) in seiner Arbeit über Portweine bewiesen wurde, dass durch den Verlauf des Gährungsprocesses im Traubensafte unstreitig Aenderungen in dem Dextrose-Lävuloseverhältniss der Portweine herbeigeführt werden.

Zur Bestimmung des Zuckergehaltes an Lävulose und Dextrose wurde sowohl die polarimetrische Methode von Halenke und Möslinger (Neubauersche Methode) als auch die massanalytische Methode von Soxhlet-Sacchse angewandt unter Aenderung dahin, dass der Zucker gewichtsanalytisch bestimmt und daraus die verbrauchten ccm Fehling-Lösung berechnet wurden.

Aus nachstehender Tabelle sind die nach beiden Methoden gefundenen Werte zu entnehmen; anschliessend kommen die von Leixl in gleichaltrigen Weinen gefundenen Werte für Lävulose und Dextrose.

Bezeichnung der Weine	Gefunden in 100 ccm Wein nach					Verhältnis von Dextrose und Lävulose
	Allihn-Meissl	Halenke-Möslinger		Soxhlet-Sacchse		
	Invert-Zucker	Lävulose	Dextrose	Lävulose	Dextrose	
1903	13,76	7,059	6,701	7,102	6,640	1 : 1,07
1902	13,24	6,771	6,469	6,9038	6,298	1 : 1,1
1901	13,02	6,632	6,388	6,6302	6,3898	1 : 1,035
1900	13,7	6,948	6,752	6,9962	6,670	1 : 1,05

Von O. Leixl untersuchte Weine.

Bezeichnung des Weines	Gefunden in 100 ccm nach Kjeldahl			
	Invert-Zucker	Lävulose	Dextrose	Verhältnis von Dextrose und Lävulose
1jährig	15.438	9,478	5,96	1 : 1,55
2jährig	17.435	12,811	4,624	1 : 2,77
3jährig	18,288	9,144	8,844	1 : 1,067
4jährig	15,174	9,068	6,076	1 : 1,49

Bei Betrachtung der Resultate ergibt sich, dass in allen Weinen der Lävulosegehalt überwiegt.

Die von Leixl untersuchten Weine zeigen eine starke Schwankung des Zuckergehaltes, auch das Verhältnis von Lävulose und Dextrose ist ein sehr verschiedenes. Die Schwankungen bei den von mir untersuchten Weinen sind bedeutend geringer, doch erreicht in beiden Fällen der Lävulosegehalt in den 2-jährigen Weinen das Maximum, um dann wieder zu Gunsten des Dextrosegehaltes zurückzugehen, womit sich also ähnliche Verschiebungen des Dextrose-Lävuloseverhältnisses ergeben, wie dies bei den von Hesselink untersuchten, in der Entwicklung begriffenen Portweinen der Fall war.

Beim weiteren Verlauf der Untersuchungen wurden die Bestimmungen auf folgende Eigenschaften und Bestandteile der Weine erstreckt:

Specifisches Gewicht, Alcohol, Extract, Polarisation, Gesamtsäure, flüchtige Säure, Gesamtweinsteinsäure, freie Weinsteinsäure, Weinstein, Mineralbestandteile.

Von den Mineralbestandteilen wurden hauptsächlich Phosphorsäure, Magnesium und Kalium in Berücksichtigung gezogen, wie dies bereits in dem Kapitel „Verwertung der Mineralbestandteile der Süssweine zu deren Beurteilung“ erwähnt wurde.

In Tabelle VI und VII sind die Resultate der untersuchten Weine angegeben und zwar in Tabelle VI die von Leixl untersuchten Weine, doch kommen zum Vergleich mehr oder weniger nur die 1-, 2-, 3- und 4jährigen Weine in Betracht.

Die 1-, 2- und 3jährigen Weine sind in der Entwicklung begriffen, während die 4jährigen Weine exportfähig sind.

Tabelle VI enthält auch die Analyse von 2 Trockenweinen. Es sind dies keine eigentlichen Malagaweine, sondern Verschnittweine aus Südspanien.

Tabelle VI.

Analyse von

Analysiert von O. Leixl. Enthalten

Bezeichnung der Weine	Spec. Gewicht	Alcohol	Extract	Polarisation direkt	Polarisation nach der Inversion	Invert-Zucker	Zu- Dextrose
	—	12 17	21,07	—6,17	—	16,173	—
Prima	1,0509	14,01	19.03	—6.17	—6.17	16.004	-
superior	1,05349	13 3	19.49	- 6 28	—6,33	16,12	—
extra	1.0643	13.52	22 43	—6.53	—6,52	17 87	—
excelsior	1,0766	12 65	25.42	—7 71	- 7.66	20 68	
reservador	1,08726	12.08	28 06	8 43	— 8,34	23 15	—
1jährig	1.0566	9,85	19.11	—6,72	— 6,72	16.096	—
2jährig	1.0579	12 81	20 49	—7.2	—7,26	17 34	—
3jährig	1.059	13,52	21.02	— 7.26	—7.27	18.408	-
4jährig	1.049	13.52	18.18	— 6 24	—6,24	15.068	—

Tabelle VII.

Analysiert von Wm. Hass.

1903	1 04	12.14	14.61	6,096	-	13.76	6,64
1902	1.043	15,65	16.33	5.8	---	13,24	6,298
1901	1,046	16.24	17.2	5 64	—	13 02	6,3898
1900	1.048	16 07	17.75	5.83	--	13 70	6,670
Trocken-weine I.	0,995	15.95	3,95	—	—	1.84	-
Trocken-weine II.	0,992	13.53	2,40		—	0,1	—

hellen Malagaweinen.

in 100 ccm.

cker		Säuren									
Lävulose	Dextrose-Lävulose-Verhältnis	Gesamt-	Flüchtige	Ges. Wein-	Freie Wein-	Weinstein	Mineralbestandteile	Asche aus Ammoniakfällung	Phosphorsäure	Magnesiumoxid	Kaliumoxid
—	—	0,69	0.2556	—	—	—	0,5717	—	0.03	—	—
—	1 : 1,56	0,39	0,127	—	—	—	0,352	—	0,0275	—	—
—	1 : 1,77	0,465	0,110	—	—	—	0.355	—	0,0245	—	—
—	1 : 1,389	0,5625	0.164	—	—	—	0,432	—	0,0385	—	—
—	1 : 1,344	0,6225	0,15	—	—	—	0,446	—	0,0459	—	—
—	1 : 1.284	0,4575	0,164	—	—	—	0,494	—	0,0477	—	—
—	1 : 1.55	0,255	0,078	—	—	—	0.368	—	0,0153	—	—
—	1 : 2,77	0.24	0,0528	—	—	—	0,378	—	0,0188	—	—
—	1 : 1.067	0,28	0,036	—	—	—	0,381	—	0,026	—	—
—	1 : 1,49	0,397	0,128	—	—	—	0,356	—	0,0214	—	—

7,102	1 : 1,07	0,35	0,07	0,19	—	0.12	0.28	0.099	0,0127	0,0163	0 143
6,9038	1 : 1,7	0,48	0.17	0.07	—	0,09	0.39	0.0119	0,018	0,0189	0,184
6,6302	1 : 1 035	0,47	0.15	0,12	—	0.15	0.37	0,0147	0.0164	0,0168	0.187
6.9962	1 : 1,05	0,43	0.14	0 15		0.19	0.37	0,0154	0 0201	0,0176	0,186
—	—	0,5	0,027	0,107	—	0,134	0,346	0,0222	0.0193	0.0172	0.189
—	—	0,397	0,07	0,138	—	0,174	0,213	0.0045	0 0114	0,0156	0,106

Die specifischen Gewichte nähern sich sehr, besonders die der 4jährigen Weine.

Der Alcohol- und Zuckergehalt ist bei allen Weinen hoch, doch zeigen die von Leixl untersuchten Weine einen bedeutend niedrigeren Alcohol-, dagegen einen wesentlich höheren Zuckergehalt, was wohl auf weniger starke Vergährung oder früheres Spriten zurückzuführen ist.

Dem höheren Zuckergehalt entspricht auch ein höherer Extractgehalt, doch kommen sich die Weine in den 4jährigen Malagas ziemlich nahe.

Beim Vergleich des Dextrose-Lävulose-Verhältnisses überwiegt stets die Lävulose, sonst gilt das schon früher Gesagte.

Was die Zahlen für die Gesamt- und flüchtigen Säuremengen betrifft, so weisen die von Leixl untersuchten Weine geringere Werte auf.

Freie Weinsäure ist nicht vorhanden, die Gesamtweinsäure wurde im Durchschnitt zu 1,3 gefunden.

An Mineralbestandteilen besitzen die Weine ähnliche Mengen, nur der 1901er nimmt eine Sonderstellung ein durch seinen niederen Mineralgehalt.

Der Magnesiumgehalt wurde im Mittel zu 0,0177, der Alkaliengehalt zu 0,15 gefunden.

Für Phosphorsäure gibt Leixl durchwegs höhere Zahlen an, verhältnismässig nahe stehen sich die 2- und 4jährigen Weine, wogegen der Malaga von 1903 einen abnorm niederen Gehalt aufweist.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Obermedizinalrat Professor Hofrat Dr. Hilger für das mir entgegengebrachte Wohlwollen und die freundliche Unterstützung auch an dieser Stelle meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Litteratur.

1. F. Allihn, Journal f. prakt. Chemie 1880.
2. Ost, Bericht der deutschen chem. Gesellschaft 23. 1035 und 3003.
   Schmöger ebenda 24 3610.
3. J. Kjeldahl, Zeitschrift für analytische Chemie 35. 444 und 646.
4. R Lehmann, Zeitschrift d. Vereins für Rübenzuckerindustrie 1884. 993.
5. Dubrunfaut, Comptes rendus 25. 307; 269; 1366.
   Girard, Bulletin de la société chimique 1. 33. 154.
6. O. Leixl, Inaugural-Dissertation vom 28. Juni 1898 München.
7. A. Hilger, Vortrag auf der V. Wanderversammlung bayer. Apotheker in München.
8. A. Bornträger, Zeitschrift für angewandte Chemie 1892. 358.
9. Barth, Forschungsberichte 1885. II. 21.
10. König, Zeitschrift für analytische Chemie 1895. 268.
11. J. Kjeldahl, Zeitschrift für analyt. Chemie 1895.
    Sacchse, ebenda 16. 121; 20, 447.
    M. Barth, Forschungsberichte 3. 30.
    C. Neubauer, Bericht d. deutschen chem. Gesellschaft 10. 827.
    Halenke u. Möslinger, Zeitschrift für analyt. Chemie 34. 268.
12. W. Hesselink, Inaugural-Dissertation „Ueber Portweine". Juli 1904, München.

Lebenslauf.

Ich Wilhelm Hass wurde am 23 Februar 1876 als Sohn des K. Finanzdirektors Carl Hass in München geboren. Nach dem Besuch des Luitpoldgymnasiums ebendaselbst trat ich am 1. September 1893 in Wassertrüdingen in die Stadtapotheke ein und beendigte meine Lehrzeit in der Hofapotheke in Bayreuth, woselbst ich am 15. September 1896 das pharmaceutische Gehilfenexamen bestand. Dann konditionierte ich in Hamburg, Interlaken, Nizza, London, bezog im Oktober 1899 die Universität München, wo ich mir am 13. Oktober 1901 im pharmaceutischen Staatsexamen Note I erwarb.

Vom 1. April 1902 bis 31. März 1903 leistete ich meine Dienstzeit im K. Garnisonlazareth München ab. Am 17. November machte ich das Verbandsexamen in München und bestand am 14. Februar 1905 das examen rigorosum ebendaselbst.